

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-208433

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月21日

C 22 B 11/04  
7/00

7128-4K  
7325-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 銅電解廢物からの白金及びパラジウムの回収法

⑯ 特 願 昭59-65088

⑰ 出 願 昭59(1984)4月3日

⑱ 発 明 者	阿 部 辰 一 郎	日立市宮田町3453番地	日本鉱業株式会社日立製錬所内
⑱ 発 明 者	高 沢 洋 一	日立市宮田町3453番地	日本鉱業株式会社日立製錬所内
⑱ 発 明 者	舟 木 希 実 夫	日立市宮田町3453番地	日本鉱業株式会社日立製錬所内
⑲ 出 願 人	日本鉱業株式会社	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号	
⑳ 代 理 人	弁理士 倉内 基弘	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称 銅電解廢物からの白金及びパラジウムの回収法

2. 特許請求の範囲

1) 銅電解廢物或いはそれから脱銅及び脱砒した脱銅廢物を塩素ガス浸出して生成される浸出後液にアンモニア水を添加して酸濃度を4Nまでの濃度に低下せしめ、生成する白金及びパラジウムの不溶性塩沈殿物を回収することから成る銅電解廢物からの白金及びパラジウムの回収法。

2) 塩素ガス浸出が廢物を周期表第I族乃至II族の金属の塩化物の水溶液によりスラリー化し、そこに塩素ガスを吹込むことにより実施される特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、銅電解廢物からの白金及びパラジウムの回収法に関するものであり、特に銅電解廢

物を塩素ガス浸出処理することによつて生成される浸出後液から分金工程の前に白金及びパラジウムを早期回収する方法に関する。

銅の電解精製工程において電解槽底に沈積する銅電解廢物(アノードスライム)には、銅製錬原料中に存在した銅より貴な金属がすべて濃縮されて存在し、更に銅陽極中に存在し銅電解液の主成分である希硫酸に溶解しにくい元素が濃縮する析出物として、金、銀、白金族元素、セレン、テルル、ビスマス、鉛、銅及び珪石類が混在している。この銅電解廢物から貴金属等の有価元素を短時間で収率良くしかも低コストで回収することは、その製錬所の収益の改善に役立つのみでなく、資源に乏しい我国においてはきわめて望ましいことである。本発明は上記有価金属のうち特に、金の回収と併せて、白金及びパラジウムの効率的回収を図るものである。

我国における従来からの銅電解廢物の処理方法として、銅電解廢物から銅及びセレンを大部分除去した廢物を乾式溶錬することによつて貴金属製

を粗銀メタル中に収束し、分銀及び分金工程を実施する方法が実施されているが、複雑な化合物の集合体である酸物の溶融であるため、直接採取率にはばつきがあり、繰返物の溶融を不可避免的に必要とするので、収率及びコスト面からはもとより、回収に長時日を要するため金利面から不利であった。

近年、新たな注目すべき方法として、銅電解酸物をスラリー状とし、そこに塩素ガスを吹込むことにより金その他の有価金属が溶出した浸出液と銀を  $\text{AgCl}$  の形で固定した浸出残渣とに分離する塩素ガス浸出法が提唱されている。塩素ガス浸出法としては、銅電解酸物を水性スラリーとして塩素ガスを吹込む方法、銅電解酸物を塩酸水溶液中でスラリー状とし塩素ガスを吹込む方法及び周期表第Ⅰ族及びⅡ族金属の塩化物 ( $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  等) を用いてスラリー化した銅電解酸物に塩素ガスを吹込む方法があり、中でも最後に挙げた方法 ( $\text{Cl}_2$ /金属塩化物浸出法と表示する) は本件出願人の提唱に係るものであり、酸物中の銀の 99.5

%以上が  $\text{AgCl}$  として浸出残渣に固定でき、金、白金、パラジウムその他の有価金属も高収率で浸出液中に回収しうる点で前2者の方法よりも優れている。

いずれにせよ、これら塩素ガス浸出法は、金、銀等の早期回収という点から見て非常に簡単且つ効率の良いプロセスであり、従来からの乾式法に代替しうるものである。塩素ガス浸出法の浸出後液特に  $\text{Cl}_2/\text{NaCl}$  浸出法による浸出後液中には、酸物中の金、白金、パラジウム等のほとんどが濃縮されており、重要な白金及びパラジウム回収源である。

これまで、上記酸物の浸出後液から白金及びパラジウムを回収する方法としては次の2つの方法が提唱されていた。

(1) 酸物の浸出後液に  $\text{BO}_2$  (又は鉄粉) 等の還元剤を添加して金並びに白金及びパラジウムを含んだ白金族元素をセレン及びテルルと共に沈殿せしめ、次いでこの沈殿物をオートクレープ処理してセレン及びテルルを溶別し、その後白金及びパラ

ジウムを含んだ白金族元素を回収する (特開昭57-92147)。

(2) 酸物の浸出後液をジブチルカービトールで溶媒抽出して金を回収し、その後硫化ジアルキルとリン酸トリブチルとを夫々用いてパラジウムと白金を抽出する (特開昭57-79135)。

しかしながら、(1)の方法については、酸物の浸出後液とはある意味ではセレン酸溶液のようなものであり、かかる液から金及び白金族を還元する際に決して少くない量のセレン、テルルの共沈を避け得ない。その為、この後に精製工程が必要となり、プロセスの複雑化を免れない。(2)の方法については、技術的には問題はないが、金を抽出した後の液を再度溶媒抽出にかけるものであり、膨大な液量の取扱等を考え合せると、白金及びパラジウムの回収率が少ない割にはコストがかかり、不経済である。

上記提唱方法はさておき、現在大部分の銅製錬所では分金工程の後で白金及びパラジウムを回収する方法を採用しており、停滞全利、停滞損の面

で問題を残している。

斯うした状況において、本発明者は酸物の浸出後液から分金工程の前に白金及びパラジウムを簡易効率的に回収する方法について検討を重ねた。その結果、酸物の浸出後液に直接適当量のアンモニア水を添加することにより白金及びパラジウムが不溶性塩 ( $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ ) として沈殿し、回収可能であることを知見した。酸物の浸出後液は通常 7~8 N の酸濃度 ( $\text{NaOH}$  消費量換算で) を有しており、これをアンモニア水で約 4.5~4.0 N まで酸濃度調整すると白金及びパラジウムはそれぞれ 90% 及び 98% 以上の高率で不溶性塩に変換されるのである。こうして白金及びパラジウムを分離除去された浸出後液は金回収の為溶媒抽出工程に送られる。溶媒抽出工程における金への選択性は低遊離塩酸濃度において向上するので、この点からも上記酸濃度調整は好都合に作用する。

斯くして、本発明は、銅電解酸物或いはそれから脱銅及び脱砒した脱銅酸物を塩素ガス浸出して

生成される浸出液にアンモニア水を添加して酸濃度を4Nまでの濃度に低下せしめ、生成する白金及びパラジウムの不溶性塩沈殿物を回収することから成る銅電解液物からの白金及びパラジウムの回収法を提供する。

以下、本発明について詳述する。

本発明の対象は銅の電解精製工程において副生する銅電解液物であるが、これはまだかなりの銅を含んでいるので脱銅処理を施すことにより脱銅、併せて脱砒をも行つた脱銅液物を用いることが好ましい。脱銅処理としては様々な方法が確立されており、硫酸浸出、硫酸化焙焼、 $Fe^{3+}$ イオン添加等の方法いずれをも使用しうる。脱銅液物は、その出所源及び処理方法に応じてAu、Ag、Pt、Pd、Cu、As、Se、Te、Pb、Bi、Fe、Sb、S、 $SiO_2$ 等を様々な範囲で含んでいる。これらのうち有価金属を回収するシステムの一プロセスとして本発明はPt及びPdを回収することを目的とする。

銅電解液物或いは脱銅液物、好ましくは脱銅液

物は、塩素ガス浸出工程においてスラリー状態で塩素ガス浸出される。銅電解液物あるいは脱銅液物をスラリー化する媒体としては、これまで水、塩酸溶液及び周期表第I族乃至II族の金属の塩化物水溶液が提唱されていることは前述したが、水や塩酸を使用した場合、金の溶出率及び銀の固定化率が悪いため、NaClや $MgCl_2$ に代替される周期表第I乃至II族の金属の塩化物水溶液を使用して液物のスラリー化を計るのが好都合である。例えば、塩酸スラリーを使用した場合には、塩化銀のかなりの量が再溶解して浸出液中の金濃度を下げると共に、AgCl残渣としての銀回収率を最大限でも98.2%どまりとするのに対し、NaClスラリーを使用すると99.5%以上の金を溶出させた浸出液と99.5%以上の銀をAgClとして固定した残渣を生成しうる。

上記金属塩化物を使用しての塩素浸出法において、金属塩化物としてはNaClや $MgCl_2$ が代表的に使用されるが、その他KCl、 $CaCl_2$ 、 $BaCl_2$ 、 $BeCl_2$ も好適に使用しうる。金属塩化物濃度は一

般に1~5N、好ましくは2.5~3.5Nとされる。副液或いは密閉型の容器において、上記スラリーが60~80℃の温度の下で塩素ガスを吹き込まれる。スラリーは容器に設置された攪拌羽根によつて例えば200~1000rpmの攪拌速度で攪拌されることが好ましい。塩素ガス吹込量は所定の金溶出をもたらすに相当量とされるが、200~1500cc/分/スラリーの割合で5~7時間の吹き込みで99.5%以上の銀の残渣への固定化と99%以上の金その他の有価金属の溶出が可能である。好ましい吹き込み方法として前半の方を後半より1.5~3倍多量に吹き込むのが有益であることが判つた。例えば、最初の2~4時間を400~600cc/分/スラリーとし、残る1~4時間をその半分とするのがよい。スラリー濃度は200~400g/Lとされる。スラリー濃度が低すぎると、液pHが下り、銀や鉛が溶出しやすくなる。

こうして所定期間塩素ガスを吹き込まれた液物スラリーは金が99.5%以上溶出した浸出液と銀

を99.5%以上AgClとして保持した残渣とに変換され、固液分離後、それぞれに含まれる有価元素回収の為留後処理に供される。塩素浸出法は、工程の早期において、液物から金を高濃度の浸出液としてそして銀をAgClの形で濃縮された浸出残渣として入手しうる点で優れた方法である。金と銀との分離率が良好であることも特筆すべき利点である。

AgCl浸出残渣を分離した浸出液中には、液物中に含有されていたAuの99.5%以上が溶出すると同時に絶対量は少ないが液物中のPt及びPdのほとんどが溶出する。併せて、Se、Te、Pb、Bi、Sb、Fe等も存在する。最大のターゲットはもちろんAuであるが、併せてPt及びPd、更にはSb及びTeをいかに効率的にそして高品位で回収するかが問題である。

浸出液はNaOH消費量換算で7~8Nの酸濃度を有しているのが通常である。これにアンモニア水を添加して、約4N、好ましくは約4.5Nまで酸濃度調整を行うと、Pt及びPdは $(NH_4)_2$

$M\text{OCl}_2$  ( $M\text{:Pt, Pd}$ ) の不溶性塩として沈殿する。酸濃度調整を4N以下まですると、Te、Sb、Pb等の不純物の加水分解が始まり、Pt、Pd塩との分離作業が必要となりまた発生ケーキに付着する浸出液の洗い作業が大変となる。沈殿ケーキは約4.5N付近では大部分がPt及びPdである。

回収した、Pt、Pdの沈殿物はPt、Pdの精製工場に送られる。精製は例えば次のようにして実施される。 $((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6, (\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6)$ の粉末を適当な方法で洗って粗金属となし、次いで王水で溶解してから夫々を互いに分離する工程へと送る。

その後、浸出液はそこから金を回収する為金に対する選択性の良い溶媒を使用して溶媒抽出法により処理される。溶媒としては、DBC(ジブチルカルビトールすなわちジエチレングリコール-n-ブチルエーテル)が代表的に使用されるが、メチルイソブチルケトン或いはそれとイソアミルアセテートとの混合物等も使用しうる。溶媒抽出は、1~2のA/O比において室温で浸出液と

溶媒との良く混合した後静置して有機相と水性相とを分相せしめることにより実施され、塩化物の形態で浸出液中に存在した金は有機相に移行する。

抽出に際して、不純物が金と共に抽出される割合が浸出液の遊離塩酸濃度に大きく依存することが見出された。即ち、低遊離塩酸濃度、一般に0.5~3N、好ましくは1N前後となした後に溶媒抽出にかけると、不純物のかなりの量が抽出されずにとどまることが判明した。第1図は、遊離塩酸濃度に対する幾つかの元素の抽出率の関係を示したグラフである。尚、試験液組成は、5g/L Au、2.4g/L Fe、100.0g/L Se、7g/L Pb、2.4g/L Sb及び6.5g/L Teであり、O/A=1/2においてDBC溶媒を使用して室温において試験を行つた。抽出時間は15分とした。塩酸濃度値において金に対する選択性が向上することがわかる。

従つて、アンモニア水添加による酸濃度の低減は、金の溶媒抽出工程における塩酸濃度への

要件と合致してきわめて好都合である。4~4.5Nまで酸濃度調整された沈殿物除去後の浸出液は遊離塩酸濃度を0.5~3Nまで希釈された後溶媒抽出される。遊離塩酸の希釈は、NaOHでの部分中和、浸出液の水希釈による目標塩酸濃度への調整、イオン透析等の方法によつて適宜行いうる。

金を抽出した抽出液からの金の回収は幾つかの方法によつて行いうる。例えば、碲酸を代表とする還元剤を抽出液中に投入して金を還元析出せしめ、還元金を酸化吹き及びソーダ灰溶融処理した後原金板として鋳造し、原金板を電解精製することにより99.999%以上の高純度金が得られる。

金抽出後の浸出液はSe及びTeの回収工程へと移される。

#### 実施例

##### (A) 塩素ガス抽出工程

銅製材料において副生される銅塩析出物を $\text{Fe}^{3+}$ イオンで脱銅処理して表1の化学組成の脱銅液を得た。

表1 脱銅液組成(質量%)

	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	As	Ni	Se	Te	Pb	Fe	Bi	Sb	S	SiO <sub>2</sub>
	1.41	16.48	0.015	0.050	1.54	4.46	0.46	12.23	2.73	4.54	4.62	0.49	3.53	4.30	6.99

(1) この脱銅酸物をスラリー元液として1~5 N NaClを用いて375 g/Lのスラリー濃度にした。ここに塩素ガスを吹込むことにより塩素ガス浸出を行つた。浸出温度は、60℃とし、そして浸出時間は6時間と固定した。塩素ガス吹込量は最初の3時間に500 cc/分/Lスラリーとし、残りの時間をその半分とした。処理後の浸出液の化学組成を表2に示す。浸出液中のAg濃度は非常に低く、それだけAgがAgClとして浸出残渣中に固定されていることを示す。ちなみに、Auの浸出率は3 N NaClの場合99%以上の高い値を示している。NaCl濃度は、スラリー濃度、浸出条件等に応じて最適となるよう選択されるべきである。

表 2

	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	As	Ni	Se	Te	Pb	Fe	Bi	Sb	S	SiO <sub>2</sub>
1 N NaCl	198.78	0.80	94.94	98.81	92.84	70.85	92.96	97.29	69.23	62.06	69.65	73.06	34.27	98.69	-
3 N NaCl	199.26	0.58	96.54	99.13	93.41	94.53	94.77	98.05	74.64	54.74	72.12	76.15	26.99	99.05	-
5 N NaCl	198.01	0.55	95.43	97.86	92.10	91.67	93.39	95.89	62.29	53.52	70.02	74.56	19.10	97.86	-

(2) NaCl以外の塩化物として周期表第II族からMgを代表的に選び、MgCl<sub>2</sub>水溶液スラリーによる酸物浸出試験を行つた。ここでは、3 N MgCl<sub>2</sub>溶液を用い、前記脱銅酸物を250 g/Lの濃度にした。浸出温度を80℃に上げ、Cl<sub>2</sub>ガスを6時間連続して吹込んだ。吹込量は前半0~3時間は1 L/分/Lスラリーそして後半3~6時間は0.5 L/分/Lスラリーとした。得られた浸出率を表3に示す。

表 3

反応時間 (h)	AgのAgCl残渣 としての回収率 (%)	Auの浸出率 (%)
0	-	-
0.5	99.70	0.79
1	98.99	9.07
2	98.44	79.52
3	97.85	95.23
4	97.98	99.87
6	98.27	99.90

スラリー濃度が250 g/Lと低いため、AgClの再溶解度が多少高まったようである。スラリー濃度を適正に選択することによりAgCl回収率を増大しうる。

いずれにせよ、Cl<sub>2</sub>/金属塩化物系での酸物浸出において周期表のI族(Na、K、Rb等)、第II族(Be、Mg等)の中から適当な元素を選び好成績を収め得ることが実証された。

#### (B) アンモニア水による酸濃度調整工程

(A)で述べたように脱銅・脱鉛後の酸物を3 N NaCl溶液にスラリー化し、これに塩素ガスを吹込んで得られた浸出液(組成、g/L: 5.21 Au、0.94 Ag、0.045 Pt、0.27 Pd、6.66 Se、1.06 Te、4.0 Bi、5.36 Sb)を500 mlとり、これに1:1 NH<sub>4</sub>OH(25%)を徐々に添加してこの浸出液の酸濃度を初期の7 Nから4 Nまで段階的に調整し、Pt、Pdの析出量(%)を分析した。この酸調整に際し、酸濃度は室温から34℃へと上昇した。得られた結果を表2に示す。4.5~4.0 N付近でPt及びPdの回収率が夫々90%及び99%以上に

速しうることがわかる。しかも、その間のAuの残渣への移行率は0.1%の低水準にある。沈殿物中の不純物(Sb, Te, Pb)の分布状態を第3図に示す。4.5N位までは1%以下(Sbは例外で2~3%)と低水準に保たれているが、4.5N以下に酸濃度を調整しようとする、Pt及びPd以外にこのような不純物の加水分解が顕著になり始め、4.0N以下にすると許容水準を越える。従って、酸濃度調整は4.0Nまでの低下に抑えるべきであり、4.7~4.3N、好ましくは4.5N前後に酸調整を行うのがよい。

以上説明した通り、本発明は、銅電解液からの有価金属回収システムの一環として、白金及びパラジウムを分金工程前に簡易効率的に回収するプロセスを確立したものであり、白金及びパラジウムの早期回収によつて停滯金利、停滯費の著しい圧縮を併せて図つたものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

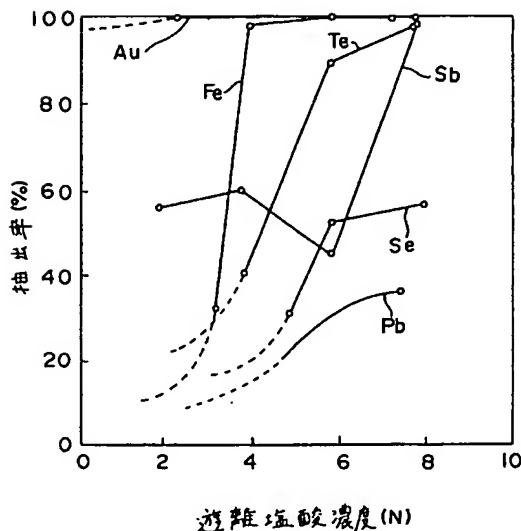
第1図は金溶解抽出工程での各種元素の抽出率

(%)と遊離塩酸濃度(N)の関係を示すグラフであり、第2図は酸調整時の遊離塩酸濃度(N)とPt、Pd及びAuの残渣への移行率(%)との関係を示すグラフであり、そして第3図は同じく酸調整時の不純物の残渣への移行率を示すグラフである。

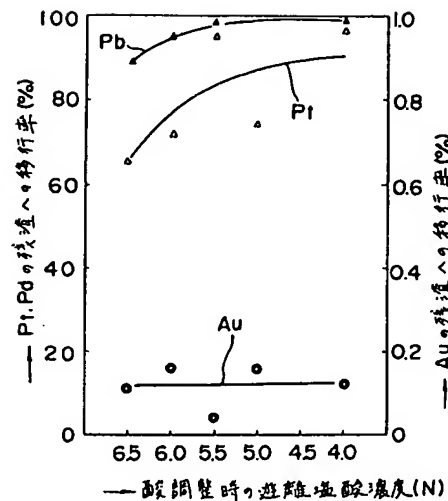
代理人の氏名 倉内 基 弘

関 倉 橋 昭

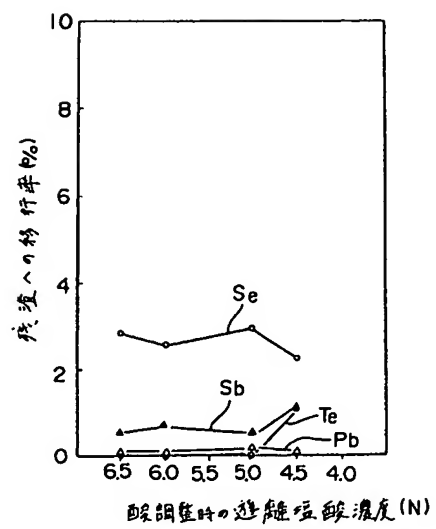
第1図



第2図



第3図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**